UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS AMMONIACUM

UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DES AMMORESINOLS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

IDA MICHEL

APOTHEKERIN

AUS BASEL

*

BUCHDRUCKEREI

ZUR ALTEN UNIVERSITÄT ZÜRICH

PETERSTRASSE 10

1928

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS AMMONIACUM

UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DES AMMORESINOLS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

IDA MICHEL

APOTHEKERIN

AUS BASEL

*

BUCHDRUCKEREI

ZUR ALTEN UNIVERSITÄT ZÜRICH

PETERSTRASSE 10

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren

Dr. H. Zoernig,
Dr. P. Casparis.

Basel, den 16. Januar 1928.

Prof. Dr. A. L. Bernoulli, Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Das Thema zu vorliegender Arbeit wurde mir vom Vorsteher des Pharmazeutischen Institutes der Universität Basel, Herr Prof. Dr. H. Zörnig, gestellt und die Arbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Casparis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesen beiden Herren an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für ihre freundliche Unterstützung und wohlwollende Förderung meiner Arbeit auszusprechen.

Curriculum vitae.

Am 19. Dezember 1898, wurde ich, Ida Michel, aus Basel, als Tochter des Hoteliers Oskar Michel und seiner Gattin Ida, geborenen Zabler, in Zürich geboren. Die ersten Jahre verbrachte ich in Weggis, wo ich die beiden ersten Klassen der dortigen Primarschule besuchte. Im Herbst 1907 übersiedelten meine Eltern nach Basel, wo ich noch die Primarschule absolvierte, um dann im Frühjahr 1909 in die Töchterschule einzutreten, die ich im Frühjahr 1918, nach Absolvierung des Lehrerinnenexamens, verließ. Bis 1920 arbeitete ich im elterlichen Betrieb, präparierte mich dann für die eidgenössische Maturitätsprüfung, die ich im Frühjahr 1921 in Zürich bestand. Die zwei folgenden Semester verbrachte ich an der Universität Basel, wo ich im Frühjahr 1922 die naturwissenschaftliche Prüfung für Pharmazeuten absolvierte. Während der anderthalbjährigen Praktikantenzeit war ich bei Herrn Dr. C. E. Markees in der Sevogelapotheke. Ab Herbst 1923 studierte ich im Pharmazeutischen Institut der Universität unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Zörnig, wo ich im Frühjahr 1925 die pharmazeutische Fachprüfung bestand. Nach Absolvierung des Konditionsjahres nahm ich im Frühjahr 1926 das Studium im Pharmazeutischen Institut wieder auf und arbeitete seitdem an der vorliegenden Dissertation.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Practica folgender Herren Professoren und Dozenten: Casparis, Doerr, Faust, Fichter, Fleißig, Häfliger, Hagenbach, Kreis, Rupe, Senn, Vischer, Zörnig.

Allen diesen Herren danke ich für die empfangenen Anweisungen und Förderungen meiner Studien bestens.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546714_0023

Einleitung.

Ammoniacum ist ein Gummiharz, das von *Dorema Ammoniacum*, Familie der Umbelliferen, gewonnen wird. Die Droge stellt das an der Luft eingetrocknete Sekret der Pflanze dar, das entweder freiwillig oder durch Bersten der Stengel oder infolge von Verwundung durch Insektenstiche austritt. Die Droge erscheint in zweierlei Formen im Handel: «Ammoniacum in lacrimis» (die von den Stengeln abgelesenen, an der Luft erhärteten Körner) ist im Gegensatz zu «Ammoniacum in massa» (das am Wurzelschopf hervorquellende Gummiharz, vielfach von Pflanzenresten verunreinigt) die bessere Handelsware. Erstere diente bei den folgenden Untersuchungen als Ausgangsmaterial.

Die Droge ist von altersher bekannt; denn schon Dioskorides[1]) erwähnt die Geschwüre zerteilende Kraft dieser Körner und nennt sie zum ersten Mal «Ammoniacum». Dasselbe Erzeugnis nennt Plinius «Hammoniacum», das von der Pflanze Metopion abstammen soll, die in Afrika in der Nähe des Jupiter-Ammon-Tempels vorkomme. Dagegen meint Dioskorides, daß das Ammoniacum von einer Ferulaart Agasyllis, die bei Kyrene in Afrika wachse, abstamme.

Erst *Johnston*[2]) verdankt man sichere Nachrichten über die Abstammung dieses Gummiharzes. Er fand die Pflanze in großen Mengen in den steinigen Ebenen von Isdekhast. *Hart* (1822) traf sie in der Provinz Vauk in der Umgebung von Kaust, Kumischa und Jorda an.

Der Name «Dorema ammoniacum» wurde erst 1833 vom Engländer *Don* einer Ammoniak-Pflanze zuerteilt, die aus der Provinz Iran Adschani stammte.

Chemisch wurde die Pflanze schon zu Ende des 18. Jahrhunderts von *Carthäuser*, *Neumann* und *Löseke*[3]) untersucht. Ebenso beschäftigten sich damit *Calmeyer*[4]), *Hagen*[5]) und *Braconnot*[6]). Die Untersuchungen aller dieser Forscher ergaben im Wesentlichen, daß das Ammoniacum aus Gummi, Harz, ätherischem Oel und aus in Wasser und Alkohol unlöslichen Stoffen zusammengesetzt ist. Das von ihnen isolierte Harz zeigte sich als ein rötlicher Körper, der bei 45—54° C. schmolz und für den Johnston die Formel $C_{20}H_{24}O_3$ fand.

Hlasiwetz und *Barth*[7]) fanden bei der Kalischmelze neben Fettsäuren Resorcin.

Schwanert[8]) behandelte Ammoniacum mit Salpetersäure und erhielt Styphninsäure und Camphresinsäure, die sich später als Camphersäure und Campheronsäure erwies.

[1]) Lib. III. Kap. 88.
[2]) Journey from Indian to England trough Persia 1818.
[3]) Materia Med. 1790, 450.
[4]) Trommst. Journ. 17, 2, 82.
[5]) Berliner Jahrb. 15, 45.
[6]) Annal. Chim. 68, (1818) u. Trommst, Journ. 18, 183.
[7]) Liebig's Ann. 130.
[8]) Liebig's Ann. 128, 122.

Will u. *Böttger*[9]) erhielten ebenfalls bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Gummiharz Styphninsäure und stellten zugleich fest, daß dabei weder Pikrinsäure, Benzoesäure noch Oxalsäure entsteht.

Picard (1852)[10]) fand als ein empfindliches Reagens auf Ammoniacum Natriumhypochlorit, das schon bei kleinsten Mengen eine Rotfärbung ergab.

1838 stellte dann *Plugge*[11]) fest, daß auch Natriumhypobromit zu demselben Zwecke angewendet werden kann und daß es nur das eigentliche Harz ist, das diese Reaktion bedingt. Vergleichsreaktionen mit anderen Umbelliferenharzen zeigten dann, daß Natriumhypobromit nur für Ammoniacum ein spezifisches Reagens ist. Diese Reaktion von Picard und Plugge wird auch heute noch in den Arzneibüchern, z. B. in Ph. H. IV. als Identitätsreaktion für das Ammoniacum gebraucht, nur wird anstelle von Natriumhypobromit Chlorkalk verwendet.

Ciamician[12]) fand bei der Kalischmelze ebenfalls Resorcin. Er führte auch eine Zinkstaubdestillation des von Gummi befreiten Harzes aus und erhielt dabei ein aromatisch-ätherisch riechendes Oel, das aus einem Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen und einem sauerstoffhaltigen Körper bestand. Durch Wasserdampfdestillation erhielt er drei Fraktionen, deren mittlere, die zwischen 180—200° gewonnen wurde, den sauerstoffhaltigen Körper enthielt. Für diese Substanz fand er die Formel $C_9H_{12}O$; mit Kaliumhydroxyd behandelt, neutralisiert und ausgeäthert entstand daraus eine Säure, die in Reaktionen und Schmelzpunkt mit Salicylsäure übereinstimmte. Die erste Fraktion bestand aus einem Kohlenwasserstoff von der Formel C_8H_{10}, der durch Oxydation in ein Gemenge von Iso- und Terephthalsäure überging. Die letzte Fraktion besaß die Formel $C_{13}H_{20}$ und lieferte mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydiert neben harzigen Substanzen kleine Mengen von Benzoesäure und Essigsäure.

Flückiger[13]) isolierte aus dem Gummiharz 70 % Harz, das er der trockenen Destillation unterwarf. Dabei erhielt er braune Oele, aber kein Umbelliferon; eine Kalischmelze des Harzes lieferte Resorcin.

Ueber das ätherische Oel des Ammoniacums liegen vereinzelte Angaben vor. So erhielten Schimmel & Co.[14]) bei einer Wasserdampfdestillation des Ammoniacums nur 0,1—0,3 % ätherisches Oel, das bei 250—290° überging. *E. F. Harrison* und *P. A. W. Self*[15]) beobachteten bei 7 Destillationen des Ammoniacums ebenfalls nur geringe Ausbeuten, die 0,08—0,2% betrugen.

Tschirch u. *H. Luz*[16]) zerlegten den ätherlöslichen Anteil des Ammoniacums durch Ausschütteln mit verdünnter Kalilauge in einen sauren und in einen neutralen Anteil. Bei monatelangem Verseifen des sauren Teils mit Kalilauge erhielten sie Salicylsäure, daneben Baldrian und Buttersäure und eine amorphe braune Substanz, welche sie als Alkohol ansprechen und als Ammoresinotannol bezeichnen. Daraus schlossen sie, daß dieser Harzanteil aus einem Salicylsäure-Resinotannolester besteht. Auch im Gesamtharz fanden sich Spuren von freier Salicylsäure. Die Untersuchungen des indifferenten Anteils des Harzes durch Tschirch u. Luz zeitigten

[9]) Liebig's Ann. 158, 272.
[10]) Muspratt-Kerl 2. Bd. p. 1570.
[11]) Arch. d. Pharmacie 1883, 801.
[12]) Berl. Ber. 12, 1658.
[13]) Pharmakognosie III.
[14]) Bericht von Schimmel & Co., April 1890, 47.
[15]) Chemist & Drugg. 81, (1912), 204; Pharmazeut. Journ. 89, (1912), 141.
[16]) Arch. d. Pharmacie 895, 533.

keine Ergebnisse von Belang. Ferner zeigten sie auch, daß das ätherische Oel schwefelfrei sei.

Casparis[17]) hat vor kurzem in einer vorläufigen Mitteilung über ein von ihm gefundenes Ammoresinol berichtet. Er ging von der Ueberlegung aus, daß der von Luz gefundene braune Salicylsäureresinotannolester keine primäre Harzverbindung sein könne, da eine frische Körnerdroge eine rein weiße Bruchfläche aufweist. Der von Luz gefundene Körper muß somit erst bei der Aufarbeitung entstanden sein. Dieser Schluß veranlaßte Casparis, die Droge frisch zu bearbeiten.

Durch Behandeln einer ätherischen Harzlösung mit verdünnter Natronlauge und Ansäuern des alkalischen Auszuges, Ueberschütteln in Aether und Acetylierung dieses sauren Anteiles erhielt er ein in farblosen Prismen kristallisierendes Acetylammoresinol vom Schmelzpunkt 102,5°, das er durch vorsichtige Verseifung mit alkoholischer Kalilauge in das ursprünglich im Harz vorliegende Ammoresinol vom Schmelzpunkt 110° überführen konnte. Dieses besitzt die Formel $C_{18}H_{24}O_3$. Ein Sauerstoffatom findet sich in Form einer phenolischen Hydroxylgruppe, die den sauren Charakter des Ammoresinols bedingt, während die Funktion der anderen beiden Sauerstoffatome noch unermittelt ist. Derselbe Autor stellte außerdem noch eine Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 75° dar und gibt für das Ammoresinol folgende Eigenschaften an:

«Es ist gegen Brom gesättigt, gibt keine cholesterinähnlichen Reaktionen; mit Millon's Reagens entsteht beim Erwärmen eine schmutzig-rote Färbung. Aus alkalischen Lösungen wird der Körper durch Kohlensäure wieder gefällt. Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert. Das Ammoresinol bedingt die Plugge'sche Chlorkalkreaktion der Droge, denn es löst sich in Chlorkalklösung mit orangeroter Farbe auf. Die Färbung wird bald hellgelb und die Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit. Beim Erwärmen mit konzentriertem Ammoniak entsteht eine in langen Nadeln kristallisierende Verbindung, die aber bei Versuchen, sie aus Wasser umzukristallisieren, hydrolytisch gespalten wird. Ebenso läßt sich eine Silberverbindung darstellen, die indessen sehr leicht zersetzlich ist. Das Ammoresinol ist optisch inaktiv. Interessant ist sein Verhalten gegen Luft, Licht und erhöhte Temperatur. Es färbt sich unter dem Einfluß dieser Faktoren leicht gelb, es verharzt. Besonders augenfällig ist diese Verharzung, wenn man es umkristallisiert. Außer aus Benzol scheidet es sich aus allen versuchten Lösungsmitteln als klebriger, gelber Lack aus.»

Somit ist der Beweis erbracht, daß das Ammoresinol kein Salicylsäureester ist, weil dann dieser Körper 4 Sauerstoffatome enthalten müßte. Auch konnte Salicylsäure nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden. Die Salicylsäure von Luz wird wohl durch das wochenlange Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge, das eine tiefergehende Zersetzung zur Folge hatte, entstanden sein.

Durch Herrn Prof. Casparis erhielt ich nun die Aufgabe, auf Grund seiner erwähnten Ergebnisse das Ammoresinol näher zu untersuchen. Es sollten dabei in erster Linie mit größeren Mengen von Material die Ergebnisse von Casparis quantitativ nachgeprüft und untersucht werden, ob der gesamte saure Anteil des Ammoniacumharzes aus Ammoresinol besteht, oder ob derselbe auch noch andere Verbindungen enthält. Weiterhin sollte versucht werden, einen Einblick in die Konstitution des Ammoresinols zu erhalten, vor allem die noch unbekannte Funktion von zwei Sauerstoffatomen aufzuklären. Schließlich sollte auch der neutrale Resenanteil des Harzes mit in die Untersuchungen einbezogen werden.

---

[17]) Schweiz. Apoth.-Ztg. 1924, Sonderbeilage.

Experimenteller Teil.

A. Ammoresinol.

I. Darstellung des Acetylammoresinols.

In seiner vorläufigen Mitteilung[18]) über das Ammoresinol hat Gasparis darauf aufmerksam gemacht, daß die Untersuchung von Harzen nur dann Aussicht auf Erfolg hat, wenn möglichst frische, „unverharzte" Drogen verwendet werden. Dementsprechend wurde bestes Ammoniacum in Körnern verwendet. Diese besaßen eine helle, braune Farbe und waren auf dem Bruch rein milchig-weiß. Zunächst wurde eine quantitative Bestimmung von Gummi, saurem und neutralem Harzanteil durchgeführt:

10 g gepulverte Droge wurde mehrmals mit Aether ausgezogen und die Auszüge gereinigt. Das Totalgewicht derselben betrug 320 g. In 80 g davon (= 2,5 g Droge) wurde der Rückstand bestimmt durch Abdestillieren des Aethers und Trocknen. Er betrug 1,35 g, entsprechend einem Harzanteil von 54% und einem Gehalt von 46% Gummi in der Droge.

240 g der erwähnten Aetherlösung (= 4,05 g Droge) wurden durch Ausschütteln mit 3%iger Natronlauge erschöpft, die vereinigten Laugen mit Salzsäure angesäuert, wieder mit Aether ausgeschüttelt, die ätherischen Lösungen mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Aether abdestilliert. Das Gewicht des Rückstandes betrug 1,7 g, entsprechend einem Gehalt von 32% von in Natronlauge löslichem, saurem Harzanteil und von 22% von neutralen Harzanteilen.

Zwecks Darstellung des Ammoresinols wurden 450 g der gepulverten Droge in einer braunen Flasche mit 4 kg Aether übergossen und unter häufigem Umschütteln einen Tag stehen gelassen. Nach Filtration behandelte man den Rückstand noch zweimal in gleicher Weise mit je 1 kg Aether. Die vereinigten Aetherlösungen wurden so lange mit 3%iger Natronlauge ausgeschüttelt, als dieselbe sich noch färbte, die Laugenlösung gab man nach Trennung der Schichten jeweils sofort in einen Scheidetrichter, säuerte mit Salzsäure an und schüttelte wieder in Aether über. Die nach dem Ansäuern erhaltenen Aetherlösungen wurden durch Waschen mit Wasser entsäuert, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es hinterblieb ein brauner, schmieriger Rückstand, welcher in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zugabe der gleichen Menge wasserfreien Natriumacetats eine Stunde am Rückflußkühler gekocht wurde. Die nicht vollständig erkaltete Lösung goß man in viel Wasser und ließ unter gelegentlichem Umrühren 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit war die braune Fällung fest geworden und konnte durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt werden. Man löste in Chloroform, entsäuerte durch Schütteln

[18]) Loc. cit.

mit Sodalösung, wusch mit Wasser und trocknete mit entwässertem Natriumsulfat. Von der Lösung wurde hierauf der größte Teil des Chloroforms auf dem Wasserbad abdestilliert und die dunkelbraune, sirupöse Flüssigkeit am fließenden Wasser abgekühlt, wobei sie zu einem Kristallkuchen erstarrte. Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol ließ sich das Acetylammoresinol leicht reinigen und wurde in Form von farblosen Kristallnadeln erhalten. Ausbeute 57 g.

Wie oben erwähnt, erhielt man bei der quantitativen Bestimmung der Droge einen Gehalt von 32% an saurem Harzanteil. Die Ausbeute an Acetylammoresinol betrug im beschriebenen Falle nur etwa 10%, es wurde daher zunächst die Frage zu klären gesucht, ob der mit Natronlauge ausschüttelbare Harzanteil noch andere saure Verbindungen enthält oder ob derselbe lediglich aus Ammoresinol besteht und dasselbe bei der Aufarbeitung zu einem erheblichen Teil durch Verharzung verloren geht. Es war bei der erwähnten Darstellung beobachtet worden, daß beim Schütteln der ursprünglichen Aetherlösung mit 3%iger Natronlauge oft ganz plötzlich eine intensive Dunkelfärbung der Flüssigkeit eintritt, wobei in erster Linie die Laugenlösung intensiv dunkelbraun wird, sich aber auch die Farbe der Aetherlösung stark vertieft. Man erhält dabei den Eindruck, als würde plötzlich eine Umlagerung oder Polymerisation stattfinden, die sich dann auch darin äußert, daß die Mutterlaugen des Acetylammoresinols nach dem Umkristallisieren aus Alkohol große Mengen brauner, harziger Schmieren enthält, aus denen es sehr schwierig ist, noch weitere Mengen Acetylammoresinol zu gewinnen. Es zeigte sich auch, daß diese Dunkelfärbung während des Ausschüttelns umso intensiver ist, je konzentrierter die ursprüngliche Aetherlösung sowohl, als auch die verwendete Natronlauge ist. Aus diesen Gründen wurde eine kleine Menge der Droge aufgearbeitet und dabei möglichst verdünnte Lösungen verwendet. 20 g Drogenpulver extrahierte man kalt im ganzen mit 500 g Aether und schüttelte nun diese sehr verdünnte Harzlösung mit 1%iger statt 3%iger Natronlauge aus. Die Laugenlösungen wurden wieder sofort angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Es ist dies notwendig, weil der in Lauge lösliche Harzanteil möglichst rasch dem Einfluß der Lauge entzogen werden muß. Beim Arbeiten in derartig verdünnten Lösungen zeigte sich die Erscheinung der Verfärbung während des Schüttelns nicht, oder nur in ganz geringem Maße. Die Laugenlösung war viel weniger dunkel gefärbt, desgleichen die nach dem Ansäuern erhaltene Aetherlösung. Diese letztere wurde nach dem Trocknen mittels Vakuum vom Lösungsmittel befreit, da sich gezeigt hatte, daß auch die Wärme, besonders in konzentrierten Lösungen, stark verharzend einwirkt. Der so erhaltene hellbraune Rückstand wurde nun auf früher angegebene Weise acetyliert. Das Acetylierungsprodukt wies nur eine schwache Braunfärbung auf und bestand neben geringen Mengen brauner Schmiere ausschließlich aus Acetylammoresinol.

Damit ist der Beweis erbracht, daß der saure Anteil des Harzes ausschließlich aus Ammoresinol besteht und daß die Ausbeute lediglich abhängt von den Verdünnungen, in welchen gearbeitet wird. Für die praktische Darstellung größerer Mengen des Ammoresinols kommt eine derartige starke Verdünnung, wenigstens der Aetherlösung, kaum in Frage wegen der notwendigen, sehr großen Aethermengen. Man wird in diesem Falle lieber mit einer ziemlich starken Verharzung Vorlieb nehmen, da sich auch dann das Acetylammoresinol noch in erheblicher Menge mit Leichtigkeit darstellen läßt. Welchen Einfluß übrigens die Art der zur Verwendung kommenden Droge auf die Ausbeute an Acetylammoresinol hat, zeigt folgendes Beispiel:

In einer späteren Phase dieser Untersuchungen mußte neues Ausgangsmaterial dargestellt werden; da keine ursprüngliche Droge mehr zur Verfügung stand, mußte eine etwas dunkler gefärbte Verwendung finden. Dabei zeigte sich, daß nicht nur die Ausbeute an Acetylammoresinol geringer war, sondern daß auch die Reinigung desselben sich viel schwieriger gestaltete. Wenn man von einer möglichst frischen, hellen Droge ausgeht, so gelingt es leicht, das Acetylammoresinol nach der Acetylierung durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol vollständig rein zu erhalten, während bei einer schlechteren Droge als Ausgangsmaterial dazu sehr zahlreiche Kristallisationen notwendig sind.

Physikalische und chemische Eigenschaften des Acetylammoresinols.

1. Molekulargewichtsbestimmung:

a) Kryoskopisch in Eisessig nach Beckmann.

I. Substanz = 0,1471 g
Eisessig = 20,5
Depression = 0,085°
M = 329.

II. Substanz = 0,1690
Eisessig = 20,5
Depression = 0,08°
M = 401.

b) nach Rast.
Substanz = 0,0157
Campher = 0,1403
△ = 13,5°
M = 334
M berechnet für $C_{20}H_{26}O_4$ = 330.

2. Elementaranalyse:

I. 3,523 mg Substanz gaben 9,37 mg CO_2 und 2,57 mg H_2O
II. 4,929 mg Substanz gaben 13,02 mg CO_2 und 3,37 mg H_2O
III. 4,944 mg Substanz gaben 13,055 mg CO_2 und 3,35 mg H_2O
Ber. für $C_{20}H_{26}O_4$ C. 72,68%, H. 7,93%

I. Gef. C. 72,52%, H. 8,12%
II. Gef. C. 72,14%, H. 7,65%
III. Gef. C. 72,09%, H. 7,59%

3. Löslichkeitsverhältnisse:

Das Acetylammoresinol kristallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 102—102,5°, aus Petroläther oder einer Mischung von wenig Chloroform und viel Aether erhält man es in langen, schmalen, prismatischen Kristallen. Es ist unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Petroläther, kalt schwer-, heiß leichtlöslich in Alkohol und Methylalkohol, ziemlich leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, leichtlöslich in Eisessig, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Essigäther, spielend löslich in Chloroform und Aceton.

4. Quantitative Bestimmung der Acetylgruppen:

Zwecks quantitativer Bestimmung der Acetylgruppen wurde das Acetylammoresinol sowohl kalt als heiß mit alkoholischer Kalilauge verseift.

a) kalte Verseifung:

1 g Substanz wurde kalt in 20 cm^3 alkoholischer n/2-Kalilauge gelöst, die Lösung fluoresziert am Anfang intensiv blau, die Fluoreszenz verschwindet jedoch

bald. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit n/2-Schwefelsäure zurücktitriert.

Verbrauch: 13,6 cm³ n/2 KOH = 0,381 g KOH.
Ber. = 0,34 g KOH.

b) heiße Verseifung:

1 g Substanz mit 20 cm³ alkoholischer n/2-Kalilauge, ½ Stunde am Wasserbad erhitzt und mit n/2-Schwefelsäure zurücktitriert.

Verbrauch: I. 14,3 cm³ n/2 KOH = 0,401 g KOH.
II. 14,3 cm³ n/2 KOH = 0,401 g KOH.
Ber. = 0,34 g KOH.

II. Darstellung des Ammoresinols.

Zwecks Erprobung der günstigsten Bedingungen für die Darstellung des Ammoresinols durch Verseifung von Acetylammoresinol wurde letzteres unter verschiedenen Bedingungen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Dabei zeigte sich, daß die Ausbeuten am besten sind, wenn das Acetylammoresinol nur sehr kurze Zeit mit der Lauge erwärmt wird. Nachfolgende Methode erwies sich als die geeignetste:

30 g Acetylammoresinol wurden in 375 g 6%iger alkoholischer Kalilauge gelöst, 200 g Wasser zugegeben und die Lösung einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine Probe beim Verdünnen mit sehr viel Wasser klar blieb. Hierauf goß man die Lösung in viel überschüssige, 1%ige, eisgekühlte Salzsäure und ließ 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit wurde die bräunlich-weiße, pulverig-feste Fällung abgenutscht, mit Wasser gewaschen und im Schwefelsäureexsikkator getrocknet. Ausbeute an Roh-Ammoresinol 25,5 = 98% der Theorie.

Zwecks Reindarstellung wurde das Rohprodukt aus heißem Benzol umkristallisiert, aus welchem es nach einmaligem Umkristallisieren in farblosen, glänzenden, sechseckigen Blättchen vom Schmelzpunkt 110,5° erhalten wird. Aus der gelbgefärbten Mutterlauge lassen sich keine weiteren Mengen des Körpers gewinnen, da rasch intensive Verharzung eintritt. Das Ammmoresinol läßt sich außerdem leicht rein erhalten, wenn man eine konzentrierte Lösung desselben in Aether oder Chloroform mit viel überschüssigem Petroläther versetzt. Dabei fällt es nach kurzer Zeit in farblosen, sechseckigen Blättchen vom selben Schmelzpunkt, wie oben angegeben, aus. Daß bei der Behandlung des Acetylammoresinols mit alkoholischer Kalilauge lediglich eine Esterspaltung stattgefunden hat, geht aus Folgendem hervor:

Kocht man das dabei erhaltene Ammoresinol mit der gleichen Menge wasserfreiem Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid während 5 Minuten, gießt in Wasser und kristallisiert aus Alkohol um, so erhält man bei dieser Reacetylierung wieder dasselbe Acetylammoresinol vom Schmelzpunkt 102—102,5°, das nach dem Mischen mit dem ursprünglichen keine Schmelzpunkt-Depression aufweist. Damit ist auch erwiesen, daß das Ammoresinol ein ursprünglich im Harz vorliegender Körper ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften des Ammoresinols.

1. Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

Die Bestimmung wurde ausgeführt mit durch Petroläther frisch gefällter und im Vakuum getrockneter Substanz.

I. Substanz = 0,0040 Kampfer = 0,0727 $\Delta = 8{,}5^0$

II. Substanz = 0,0056 Kampfer = 0,1062 $\Delta = 7{,}5^0$

Gef. I. M. = 259
Gef. II. M. = 279
M. für $C_{18}H_{24}O_3$ ber. = 288.

2. Elementaranalyse:

I. 9,940 mg Substanz gaben 27,27 mg CO_2 und 7,5 mg H_2O
II. 9,525 mg Substanz gaben 26,2 mg CO_2 und 7,12 mg H_2O
III. 4,652 mg Substanz gaben 12,82 mg CO_2 und 3,42 mg H_2O
IV. 5,189 mg Substanz gaben 14,29 mg CO_2 und 3,79 mg H_2O
für $C_{18}H_{24}O_3$ ber. C. 74,94%, H. 8,38%.
I. gef. C. 74,85%, H. 8,44%
II. gef. C. 75,04%, H. 8,36%
III. gef. C. 75,20%, H. 8,23%
IV. gef. C. 75,14%, H. 8,18%

3. Löslichkeitsverhältnisse:

Ammoresinol ist unlöslich in Wasser, löslich in 5%iger Natriumkarbonatlösung. Beim Schütteln dieser Lösung entsteht ein lange bestehender Schaum. Durch Einleiten von Kohlendioxyd läßt sich das Ammoresinol daraus ausfällen. Es ist leicht löslich in Laugen, schwer löslich in Benzol und Toluol, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigäther und Pyridin. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln färben sich, dem Lichte ausgesetzt, rasch gelb. Auch die Substanz selbst wird, dem Lichte ausgesetzt, bald gelb gefärbt.

4. Reaktionen des Ammoresinols:

Eine 10%ige Lösung des Ammoresinols in absolutem Alkohol erweist sich als optisch inaktiv.

Die alkoholische Lösung reagiert gegen Lakmus schwach sauer. Auf Zusatz von Ferrichlorid entsteht eine bräunlich-grüne Färbung. In Chlorkalklösung löst sich das Ammoresinol mit orangeroter Färbung; die Lösung wird unter Ausscheidung einer weißlichen Trübung nach kurzer Zeit hellgelb. Die Plugge'sche Chlorkalkreaktion des Ammoniacums wird also verursacht durch das Ammoresinol. Die bei zahlreichen Harzsubstanzen festgestellten, cholesterinähnlichen Reaktionen fallen beim Ammoresinol negativ aus. So bleibt nach der Rekation nach *Liebermann* mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure das Gemisch farblos, bei der Reaktion nach *Salkowski-Hesse* färbt sich die Schwefelsäure schwach gelblich. Das abgegossene Chloroform ist farblos und hinterläßt nach dem Abdampfen keinen gefärbten Rückstand. Ebenso verläuft die Reaktion nach *Mach* mit Eisenchlorid und Salzsäure nicht charakteristisch, indem ein braunschwarzer, verharzter Rückstand hinterbleibt.

Fehling'sche Lösung wird durch Ammoresinol auch beim Kochen nicht reduziert. Gegen *Brom* in Eisessig erweist sich die Substanz als gesättigt. Läßt man zu einer Lösung von Ammoresinol in 5%igem Natriumkarbonat *Kaliumpermanganat* zufließen, so tritt Entfärbung ein unter Ausscheidung von braunem Manganoxydhydrat. Desgleichen wird Kaliumpermanganat in Aceton durch eine Acetonammoresinollösung entfärbt.

Wird Ammoresinol in aequimolekularer Menge Lauge gelöst, so entsteht mit *Silbernitrat* ein weißer Niederschlag. Diese Silberverbindung ist sehr lichtempfindlich; sie löst sich in Alkohol; diese Lösung wird beim Erwärmen sofort zersetzt unter Schwarzfärbung. Die Silberverbindung des Ammoresinols wurde zu einer Analyse benützt. 0,58 g Ammoresinol (2 Mol.) und 4 cm^3 n/2 alkoholische Kalilauge (2 Mol.) wurden auf dem Wasserbad auf zirka 1 cm^3 eingedampft, mit 20 cm^3 Wasser verdünnt und die Lösung mit 10%igem, wässerigem Silbernitrat vollständig gefällt. Den weißen Niederschlag nutschte man ab, wusch gründlich mit Wasser und trocknete zwischen Filtrierpapier 12 Stunden im Schwefelsäurevakuum. In der rötlich gefärbten Substanz wurde hierauf der Silbergehalt durch Glühen bestimmt:

0,0390 g = 0,0100 g Ag = 25,6%
ber. für $C_{18}H_{23}O_3$ Ag = 27,3%.

5. Benzoylammoresinol:

Wird Ammoresinol nach *Schotten-Baumann* in 10%iger überschüssiger Natronlauge gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt, bis der Geruch nach diesem verschwunden ist, so scheidet sich nach einigem Stehen in der Lösung eine weiße, kristallinische Masse ab, welche nach dem Auswaschen aus mit wenig Wasser versetztem Alkohol, oder einem Gemisch von Alkohol und Aether direkt umkristallisiert werden kann. Man erhält das Benzoylammoresinol als farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 75°. Durch weiteres Umkristallisieren wird der Schmelzpunkt nicht erhöht.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Benzoylammoresinols nach Rast ergab:

ber. M. für $C_{25}H_{28}O_4$ = 392
Substanz = 0,0046
Kampfer = 0,0519
△ = 9°
gef. M. = 390

Die *Elementaranalyse* ergab:

I. 5,598 mg Substanz gaben 15,56 mg CO_2 und 3,305 mg H_2O
II. 6,707 mg Substanz gaben 18,685 mg CO_2 und 4,080 mg H_2O
III. 3,415 mg Substanz gaben 9,680 mg CO_2 und 2,15 mg H_2O
für $C_{25}H_{28}O_4$ ber. C. 76,48%, H. 7,18%
I. Gef. C. 75,83%, H. 6,6 %
II. Gef. C. 75,98%, H. 6,81 %
III. Gef. C. 77,3 %, H. 6,99%

III. Versuche zur Konstitutionsermittlung des Acetylammoresinols.

1. Funktion des Sauerstoffs.

Nachdem durch quantitative Verseifung des Acetylammoresinols festgestellt war, daß bei der Acetylierung des Ammoresinols nur ein Acetylrest eintritt und daß die entsprechende OH-Gruppe phenolischer Natur sein muß, da das Ammoresinol in Laugen löslich, das Acetylammoresinol darin unlöslich ist, wurde versucht, die Funktion der beiden anderen Sauerstoffatome klarzulegen.

Zu diesem Behufe wurden folgende Untersuchungen ausgeführt: Der größeren Stabilität wegen wurde für die Untersuchungen das Acetylammoresinol verwendet.

A. Prüfung auf Aldehyd- und Ketosauerstoff.

a) Mit Semicarbacid.

1 g Acetylammoresinol wurde in 20 g Alkohol gelöst. Dazu gab man 5 g Reagens, bestehend aus einer Lösung von 3 g Semicarbacidchlorhydrat in 9 g essigsaurem Wasser. Dieses Gemisch wurde tüchtig geschüttelt, wobei sich ein weißer kristalliner Niederschlag ausschied, der aber nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad in Lösung ging. Nach ½stündigem Erhitzen ließ man die Lösung erkalten, wobei sich wiederum weiße Kristalle ausschieden, die nun abfiltriert und gereinigt, den Schmelzunkt des Ausgangsmaterials, 101,5° aufwiesen.

Bei einem *zweiten Versuch* gab man zu einer kalt gesättigten alkoholischen Acetylammoresinollösung eine alkoholische Semicarbacidlösung (2 g Semicarbacidchlorhydrat wurde in 2 g Wasser gelöst, nach Zufügung von 2 g Natriumacetat wurde die Lösung mit Alkohol auf 20 g ergänzt). Die klare Lösung wurde mehrere Tage stehen gelassen, ohne daß eine Ausscheidung stattfand.

b) Mit Thiosemicarbacid.

1 g Acetylammoresinol wurde in 9 g absolutem Alkohol gelöst. Zu dieser alkoholischen Lösung fügte man 20 g einer wässerigen Thiosemicarbacidlösung (1:20), wobei unter Wärmeerzeugung eine dicke, weiße Ausscheidung stattfand. Das Ganze wurde 1 Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt, wobei dieser Niederschlag sogleich in Lösung ging. Danach wurde der Alkohol abdestilliert, die Lösung trübte sich und am Boden des Gefäßes sammelte sich eine ölige Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallin erstarrte. Die abfiltrierten Kristalle wurden zuerst aus Aether, worin das Reagens unlöslich ist, umkristallisiert, danach aus 50prozentigem Alkohol. Durch den Schmelzpunkt 101° erwiesen sie sich als unverändertes Acetylammoresinol.

c) Mit Hydroxylamin.

Eine kaltgesättigte Acetylammoresinollösung wurde mit einer Lösung von 0,5 g Hydroxylamin und 0,25 g Soda in 5 g Wasser versetzt. Beim Zusammengießen der Lösungen schied sich ein leichter, flockiger Niederschlag aus, der sich beim Schütteln wieder löste. Während 6 Tagen blieb die Lösung stehen und wurde dann mit Aether ausgeschüttelt. Die getrocknete Aetherlösung wurde abdestilliert und hinterließ einen Rückstand, der sich als unverändertes Acetylammoresinol erwies.

Ebenso war ein Versuch, *Natriumbisulfit* anzulagern, erfolglos.

B. Prüfung auf alkoholisches Hydroxyl.

a) Benzoylierung.

1 g Acetylammoresinol löste man in der 10fachen Menge Pyridin und fügte tropfenweise unter Eiskühlung eine Lösung von 2 g Benzoylchlorid in 20 g Chloroform hinzu. Nach ½stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ließ man das Reaktionsgemisch erkalten, gab es im Scheidetrichter in 5%ige Schwefelsäure und ätherte aus. Die Aetherlösung wurde mit 5%iger Sodalösung und mit Wasser

gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, filtriert und abdestilliert. Der hinterbliebene, kristalline Rückstand wurde aus Methylalkohol umkristallisiert und erwies sich durch seinen Schmelzpunkt von 74—75° als identisch mit dem bei der Benzoylierung mit Ammoresinol nach Schotten-Baumann erhaltenen Mono-benzoyl-ammoresinol. Es wird also bei dieser Benzoylierung der Acetylrest durch den Benzoylrest ersetzt.

Bei einer *zweiten*, analog durchgeführten Benzoylierung wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde über freiem Feuer am Rückflußkühler erhitzt. Auch dieses Mal erwies sich das daraus resultierende kristalline Produkt als Mono-benzoylammoresinol. Eine daraufhin ausgeführte Verseifung bestätigte dieses Ergebnis:

0,151 g Substanz mit 15 cm³ alkoholischer n/2-Kalilauge ½ Stunde am Wasserbad erhitzt und mit 13,97 cm³ n/2-Schwefeläure zurücktritriert:

Verbrauch 1,98 cm³ n/2-KOH = 0,055 g KOH
für Mono-benzoylammoresinol ber. = 0,043 g KOH.

b) Veresterungsversuch mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid nach Reichstein.[19])

Reichstein hat vor kurzem eine Methode beschrieben, die auch für den Nachweis von sekundären und tertiären Alkoholen gute Dienste leistet. Sie beruht auf der starken Reaktionsfähigkeit von 3,5-Dinitrobenzoylchlorid mit alkoholischem Hydroxyl und besitzt den weiteren Vorteil, daß die entsprechenden Ester nicht isoliert zu werden brauchen, sondern mit α-Naphthylamin ausgefällt werden können.

1 g Acetylammoresinol wurde in 10 g benzolischer, 10%iger Dinitrobenzoyllösung gelöst und 5 g wasserfreies Pyridin zugesetzt, wobei eine weiße Ausscheidung stattfand. Diese löste sich zwar sogleich beim Erwärmen. Nach ½stündigem Erhitzen am Rückflußkühler und Erkaltenlassen wurde das Reaktionsgemisch mit absolutem Aether verdünnt, in einen Scheidetrichter gegeben, zuerst mit 5%iger Salzsäure, dann mit 5%iger Natronlauge und zuletzt mit Wasser gut ausgewaschen. Der Aether wurde über Calciumchlorid getrocknet, filtriert und abdestilliert. Er hinterließ weißgelbliche Kristalle. Nach dem Umkristallisieren ergab sich ein Schmelzpunkt von 102°, der auf unangegriffenes Acetylammoresinol schließen ließ. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem Acetylammoresinol zeigte keine Depression.

C. Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel.

Die genau abgewogene Menge Acetylammoresinol wurde in 5 g Essigsäureanhydrid gelöst und im Kochkölbchen mit 10 cm³ frisch über Phosphor destillierter Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,72 versetzt. Im Glycerinbad erhitzte man unter Einleitung von Kohlendioxyd das Reaktionsgemisch während 3 Stunden auf 125—130°. Das überdestillierende Methyljodid wurde in einer mit alkoholischer Silbernitratlösung beschickten Vorlage aufgefangen, wobei sich reichlich Silberjodid ausschied. Dieses wurde abfiltriert, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Ergebnis von 2 Bestimmungen:

I. 0,2472 g Acetylammoresinol = 0,3950 g Silberjodid
II. 0,2308 g Acetylammoresinol = 0,3374 g Silberjodid
Ber. I. für 2 CH_3O = 0,046 g, gef. 0,0521 g
Ber. II. für 2 CH_3O = 0,043 g, gef. 0,0445 g

Die beiden gesuchten Sauerstoffatome des Acetylammoresinols sind also als *Methoxylsauerstoff* enthalten.

[19]) Helv. Chim. Acta, Vol. 9, 1926.

2. Oxydationsversuche mit Ammoresinol.

A. Oxydation des Ammoresinols mit Chromsäure.

2 g Acetylammoresinol wurden in 20 g Eisessig gelöst, unter Erwärmen auf dem Wasserbad Chromsäure hinzugegeben, bis eine eben bestehen bleibende Gelbfärbung einen geringen Ueberschuß an Chromsäure anzeigte. Nach beendeter Reaktion goß man die Lösung in kaltes Wasser, ätherte aus, trocknete den Aether und destillierte ihn ab, wobei kein ätherlöslicher Rückstand hinterblieb.

Die wässerige Lösung wurde nun mit Ammoniak alkalisch gemacht und am Rückflußkühler gekocht zur Abscheidung des Chromhydroxydes. Dieses wurde abfiltriert; das Filtrat wurde eingedampft und mit Baryumhydroxyd versetzt zur Abscheidung des Chromoxyds. Nach dem Filtrieren dampfte man das wasserhelle Filtrat ein. Der Rückstand bestand aus einem bräunlichen, klebrigen Harz, durchsetzt von Kristallen von Baryumacetat. Es gelang nicht, aus der harzigen Schmiere ein einheitliches Oxydationsprodukt zu isolieren, ebensowenig hatte eine nachträgliche Extraktion des Chromhydroxyds mit Alkohol Erfolg.

B. Oxydation des Acetylammoresinols mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung.

5 g Acetylammoresinol wurden in 20 g wasserfreiem Aceton gelöst. Dazu gab man unter häufigem Umschütteln und Stehenlassen so lange gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen, bis die violette Färbung dauernd bestehen blieb, wozu 8 Tage beansprucht wurden. Der Verbrauch an Kaliumpermanganat betrug 15 g. Man filtrierte nun den Braunstein ab, zog diesen zuerst mit heißem Alkohol aus, danach mit Wasser.

Die *Acetonlösung* wurde abdestilliert und hinterließ wenig grünliche Flüssigkeit, die von einigen Kristallen durchsetzt war. Auch nach längerem Stehen im Schwefelsäureexsikkator fand keine weitere Kristallisation statt. Infolge der äußerst geringen Ausbeute gelang es nicht, diese Kristalle zu isolieren.

Der *alkoholische Auszug* wurde durch Destillation von Alkohol befreit. Es hinterblieb eine grünliche Flüssigkeit, die im auffallenden Licht blau fluoreszierte. Nach längerem Stehen erstarrte sie z. T. kristallinisch. Man versuchte nun, die Kristalle von der ihnen anhaftenden, grünen Schmiere zu befreien. Zu diesem Zwecke schwemmte man sie mit Alkohol auf, nutschte sie ab und wusch sie mit ziemlich viel Alkohol, was eine geringe Aufhellung der Masse zur Folge hatte.

Die alkoholische Mutterlauge engte man ein. Den schmierigen Rückstand nahm man mit Wasser auf, säuerte ihn an und schüttelte ihn in Aether, der dadurch dunkelbraun gefärbt wurde. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers nahm man starken Essigsäuregeruch wahr; die Reaktion darauf bestätigte sich.

Die oben erwähnte, kristalline Masse wurde nun, nachdem man ihre Löslichkeit in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln untersucht hatte, in heißem, wässerigem Alkohol gelöst, filtriert und in den Schwefelsäureexsikkator gestellt. Die daraus resultierende Ausscheidung war flockig, und es gelang auf keine Weise, sie kristallin zu erhalten.

Der *wasserlösliche Teil* wurde fast ganz eingedampft, dann mit Salzsäure angesäuert, was eine starke CO_2-Entwicklung bewirkte, und in Aether geschüttelt. Der abdestillierte Aether hinterließ eine braune Schmiere, die nicht kristallin zu erhalten war.

C. Oxydation von Ammoresinol mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

0,2 g Ammoresinol wurde in 10 g 10%iger Natriumkarbonatlösung gelöst. Zu dieser Lösung gab man solange von einer Kaliumpermanganatlösung (5%ig in 5%iger Natriumkarbonatlösung) bis diese nicht mehr entfärbt wurde. Nach 3 Tagen war die Oxydation beendet. Die Lösung entfärbte man mit wenig Natriumbisulfitlösung, filtrierte vom gebildeten Braunstein ab und wusch das Filter tüchtig mit heißem Wasser aus. Das wasserhelle Filtrat wurde nun mit Alkohol versetzt, wobei eine flockige Ausscheidung stattfand, die im wesentlichen aus Natriumbisulfit bestand. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde vom Alkohol befreit, zur Abscheidung des übrigen Natriumbisulfits mit Baryumchlorid gefällt und filtriert. Der Niederschlag wurde nun gut ausgewaschen, mit 1%iger Salzsäure nochmals angeschwemmt und wieder filtriert. Die wässerige Lösung und das Waschwasser wurden nun eingedampft. Der Rückstand bestand aus Natriumchlorid, durchsetzt vor einer bräunlichen Schmiere.

Nachdem die Oxydationsversuche mit Chromsäure und Kaliumpermanganat stets nur harzige, verschmierte Produkte ergeben hatten, wurden

D. Oxydationen mit Wasserstoffsuperoxyd.

durchgeführt.

Erster Versuch. 0,5 g Acetylammoresinol wurden in 30 g Eisessig gelöst, dazu fügte man 3,0 g Perhydrol «Merck» und dann 20 cm^3 3%ige Wasserstoffsuperoxyd-Eisessiglösung, ließ einen Tag stehen, prüfte durch Eingießen einer kleinen Portion in Wasser, ob noch eine Ausscheidung eintrat, und fuhr mit dem Zugeben von kleinen Mengen der erwähnten Wasserstoffsuperoxyd-Eisessiglösung und Stehenlassen solange fort, bis sich einige Tropfen des Reaktionsgemisches in Wasser klar lösten. Im Vakuum wurden nun Eisessig und Wasserstoffsuperoxyd abdestilliert. Als Rückstand erhielt man eine gelbliche, zähe, stechend riechende Flüssigkeit, die von einzelnen Kristallen durchsetzt war. Da dieser Versuch mehr Erfolg als die vorstehenden Oxydationsmethoden versprach, ging man nun in einem

zweiten Versuch von größeren Mengen aus. 5 g Acetylammoresinol wurden in 150 g Eisessig gelöst und in gleicher Weise wie oben oxydiert, bis zur Klarlöslichkeit des Reaktionsgemisches in Wasser, mit der Ausnahme, daß anstelle eines Perhydroleisessiggemisches jeweilen Perhydrol in kleinen Portionen hinzugegeben wurde. Der Totalbetrag von Perhydrol betrug 16 g. Am Vakuum destillierte man den Eisessig ab, spülte den Rückstand mit Wasser und Aether in einen Scheidetrichter und trennte die beiden Lösungen.

Der *wasserlösliche Teil* wurde nun für sich eingedampft. Der Rückstand zeigte deutliche Spuren von Wasserstoffsuperoxyd an. Zur Entfernung desselben verdünnte man ihn mehrere Male mit Wasser, um durch Abdampfen des Wassers auch das Wasserstoffsuperoxyd möglichst zu entfernen. Der Rückstand war eine braune Schmiere, die nicht weiter behandelt wurde.

Der *ätherunlösliche Teil* bestand, nachdem der Aether abdestilliert war, aus einer dickflüssigen, grünlichen Masse, die in Natronlauge löslich, in Natriumkarbonat unlöslich war. Der Rückstand wurde nun in 3%iger Natronlauge gelöst, mit verdünnter Salzsäure gefällt, die flockige Abscheidung abfiltriert und getrocknet. Das saure wässerige Filtrat wurde mit Aether geschüttelt, der dabei eine leicht grüne Farbe annahm, die Aetherlösung wurde getrocknet, abdestilliert und hinterließ einen bräunlichen, dickflüssigen Rückstand, in welchem sich nach längerem Stehen

farblose Kristalle ausschieden. Alle Versuche, diese Kristalle rein zu erhalten, blieben erfolglos. Ebensowenig konnte man die oben erwähnte Ausfällung kristallin erhalten.

Bei einem *dritten Versuch* wurden, wie oben, 2,0 g Acetylammoresinol in 20 g Eisessig gelöst und mit 10 g Perhydrol bis zur Klarlöslichkeit in Wasser oxydiert, aber man erwärmte danach noch 1 Stunde auf dem Wasserbad und destillierte dann erst Eisessig und Wasserstoffsuperoxyd im Vakuum ab. Der Rückstand war eine grünlich-gelbe Flüssigkeit, die nicht mehr ganz in Wasser löslich war.

Zur Trennung von wasserlöslichem und wasserunlöslichem Teil erwärmte man den Rückstand 1 Stunde mit Wasser auf dem Wasserbad, wobei ein großer Teil in Lösung ging, während der wasserunlösliche Teil als ölig-schmierige Flüssigkeit obenauf schwamm. Durch Filtration trennte man die beiden Teile. Den schmierigen Rückstand unterwarf man einer neuen Oxydation mit Perhydrol, worauf auch dieser Teil wasserlöslich wurde. Die wässerigen Lösungen wurden nun eingedampft und es hinterblieb ein brauner, amorpher Rückstand, der nicht kristallin erhalten werden konnte.

Schließlich führte ein *vierter Versuch*, mit einer größeren Menge ausgeführt, zu einem Ergebnis. 20 g Acetylammoresinol wurden in 200 g Eisessig gelöst und mit 50 g Perhydrol versetzt. Nach viertägigem Stehen war die Wasserlöslichkeit erreicht. Man erwärmte dann 1 Stunde auf dem Wasserbad und goß nun das Ganze, zum Unterschied mit den vorstehenden Methoden, in kaltes Wasser. Die wässerige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt.

Die *Aetherlösung* wurde gut ausgewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Vom Aether befreit, erhielt man einen Rückstand, der aus einer zähen, gelblichweißen Masse bestand, die reichlich mit Kristallen durchsetzt war. Nach mehreren Kristallisationsversuchen gelang es, aus einer heißen, konzentrierten, wässerigen Lösung die Kristalle in Form von Nadelbüscheln zur Ausscheidung zu bringen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser erhielt man große, farblose Nadeln, die nicht sehr scharf zwischen 148 und 152° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt änderte sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr.

a) *Molekulargewichtsbestimmung* nach Rast.

I. Substanz = 0,0053
Kampfer = 0,0535
Δ = 26°

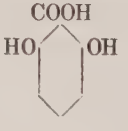
II. Substanz = 0,0063
Kampfer = 0,0720
Δ = 25°

M. für $C_7H_6O_4$ ber. = 154
I. Gef. = 153,9
II. Gef. = 158,6

b) Elementaranalyse:

I. 4,495 mg Substanz gaben 9,020 mg CO_2 und 1,68 mg H_2O.
II. 5,13 mg Substanz gaben 10,275 mg CO_2 und 1,95 mg H_2O.
I. gefunden C. 54,76%, H. 4,19%
II. gefunden C. 54,67%, H. 4,25%
ber. für $C_7H_6O_4$ C. 54,5%, H. 3,9%

Als Substanz von dieser Formel und diesem Schmelzpunkt kommt in Frage die



γ-Resorcylsäure. Die *nähere Prüfung* erwies die Richtigkeit dieser Annahme. Die Resorcylsäure ist in heißem Wasser leicht löslich, in kaltem schwer, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung gibt mit verdünnter *Eisenchloridlösung* eine violette Färbung, reduziert in der Wärme *Fehling*'sche Lösung, nicht in der Kälte ammoniakalische *Silbernitratlösung*. γ-Resorcylsäure zerfällt bei langsamen Schmelzen schon bei 135—140° in Resorcin und Kohlendioxyd. Dieses daraus gewonnene Resorcin ergab beim Zusammenschmelzen mit *Phthalsäureanhydrid* und konzentrierter Schwefelsäure Fluoreszein; 1 Tropfen dieser Schmelze, in verdünnte Natronlauge gegossen, ergab eine schöne, grüngelbe Fluoreszenz.

Da Tschirch und Luz bei der Kalischmelze des Harzes Salicylsäure erhielten, vermutete man zuerst in den farblosen Nadeln, die mit Eisenchloridlösung ebenfalls eine Violettfärbung ergeben hatten, auch Salicylsäure. Ein daraufhin ausgeführter Mischschmelzpunkt mit Salicylsäure zeigte hingegen eine Depression von mehr als 20°.

Der *wasserlösliche Teil*, der bei der vorstehenden Oxydation mit Perhydrol vom ätherlöslichen Teil getrennt wurde, wurde zur Trockene eingedampft und bildete eine honigähnliche, braune Masse von saurer Reaktion. Versuche, darin enthaltene Säuren über Salze oder Ester zu isolieren, mißlangen. Die wässerige Lösung gab mit Baryumkarbonat keine Fällung, mit Silbernitrat einen braunen, amorphen Niederschlag, aus welchem versucht wurde, auf die übliche Weise mit Jodäthyl einen Ester darzustellen. Man erhielt stets nur braune, harzige Schmieren.

In einem weiteren Oxydationsversuch mit Wasserstoffsuperoxyd versuchte man, die entstehende *Menge der γ-Resorcylsäure* zu erfahren. Zu diesem Zwecke löste man 10 g Acetylammoresinol in 120 g Eisessig auf dem Wasserbad und gab nach dem Erkalten 30 g Perhydrol hinzu. Nach 6tägigem Stehen erhitzte man 1 Stunde auf dem Wasserbad, goß die Lösung in 500 g Wasser und ätherte aus. Der Aether wurde mehrmals, im ganzen mit 2 Liter Wasser, ausgewaschen.

Der *ätherlösliche Teil* wurde getrocknet und vom Aether befreit; er hinterließ 5 g Rückstand, der aus einer weißgelblichen Masse bestand, die reichlich mit Nadelbüscheln durchsetzt war. Durch mehrmaliges, tüchtiges Auskochen mit Wasser konnten die Kristalle herausgelöst werden, während die in Wasser unlösliche Masse in der Wärme als Oel obenaufschwamm und beim Abfiltrieren im Filter erstarrte. Ihr Gewicht betrug 2 g, so daß demnach der Gehalt an γ-Resorcylsäure im ätherlöslichen Teil 3 g betragen würde. Allerdings erhielt man an reiner Substanz nach mehrmaligem Umkristallisieren davon schließlich nur 0,35 g, so daß nicht gesagt werden kann, ob diese Verluste lediglich auf das Umkristallisieren zurückzuführen sind, oder ob durch Wasser auch noch etwas anderes in Lösung gegangen ist.

Die in Wasser unlösliche, gelbe, auf dem Filter zurückgebliebene Masse konnte aus keinem Lösungsmittel zur Kristallisation gebracht werden. Da es sich zweifellos um eine Säure handelte, indem die alkoholische Lösung gegen Lakmus deutlich sauer reagierte, wurde versucht, sie in einen Ester überzuführen. Zu diesem Zwecke löste man sie in 22 g Methylalkohol und leitete während 1½ Stunden Salzsäuregas ein, wobei eine starke Erwärmung und Dunkelfärbung stattfand. Den Alkohol destillierte man bis auf 8 g ab, verdünnte mit 40 g Wasser, wobei starke, schwarze, klebrige Ausscheidung stattfand und neutralisierte mit 5%iger Natriumkarbonatlösung. Die wässerige, neutrale Lösung schüttelte man mit Aether aus, trocknete ihn über entwässertem Natriumsulfat und destillierte ihn ab. Es resultierten 0,3 g einer gelbbraunen, zähen Flüssigkeit, die auch nach längerem Stehen im Schwefelsäureexsikkator nicht kristallin erstarrte. Weitere Versuche mußten der geringen Substanzmenge wegen aufgegeben werden.

Den ursprünglichen, mit Aether erschöpften, *wasserlöslichen Teil* der Oxydation behandelte man nach dem Entfernen des Wassers in gleicher Weise mit Methylalkohol und Salzsäure, ohne indessen auch dieses Mal ein faßbares Resultat zu erhalten.

3. Einwirkung von Salpetersäure auf Acetylammoresinol.

Die nur teilweise befriedigenden Resultate der Oxydation des Ammoresinols mit Kaliumpermanganat, Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd ließen es wünschenswert erscheinen, auch noch die Einwirkung der Salpetersäure auf diesen Körper zu studieren:

1 g Acetylammoresinol wurde langsam unter Kühlung in 25 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wobei auch bei guter Kühlung Braunfärbung der Flüssigkeit auftrat. Zu der eisgekühlten Schwefelsäurelösung wurde tropfenweise 65%ige Salpetersäure gegeben. Die Lösung färbte sich allmählich dunkler und schied einen flockigen Niederschlag aus. Diese Ausscheidung erreichte einen Höhepunkt, bei dem sie ein breiartiges Aussehen hatte. Ein Tropfen Salpetersäure im Ueberschuß genügte schon, um eine sichtbare Auflösung zu erreichen. Man ließ die eisgekühlte Lösung über Nacht stehen und fand nachher den Niederschlag zu Klumpen zusammengeballt. Hierauf erwärmte man das ganze während ½ Stunde auf dem Wasserbad, wobei sich der Niederschlag auflöste und eine starke NO_2-Entwicklung stattfand. Nach Eingießen der Lösung in kaltes Wasser schied sich ein reichlicher, flockiger, gelber Niederschlag aus, dieser wurde abfiltriert und die wässerige Lösung ausgeäthert. Die gelbgefärbte, ätherische Lösung wurde getrocknet; vom Aether befreit, hinterließ sie gelbe Kristalle. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aether wiesen sie den Schmelzpunkt 174,5—175° auf. Sie ergaben folgende Reaktionen:

In wässeriger Lösung stark saure Reaktion, mit Bleiessig versetzt Niederschlag. Mit Natronlauge und Ammoniumsulfid gelbrote Färbung und mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung keinen sofortigen Niederschlag. Der Schmelzpunkt und diese Reaktionen sprechen für *Styphninsäure.*

Den oben erwähnten, abfiltrierten, flockigen Niederschlag versuchte man nach dem Trocknen umsonst zur Kristallisation zu bringen.

Bei einem *zweiten Nitrierungsversuch* ging man von 5 g Acetylammoresinol aus, das man in einem kalt zubereiteten Gemisch von 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 25 g 65%iger Salpetersäure löste. Man erwärmte das Ganze ½ Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbad, goß die Lösung in kaltes Wasser, in dem sich ein flockiger, gelber Niederschlag ausschied, und filtrierte diesen ab. Die wässerige Lösung schüttelte man mit Aether aus, trocknete diesen und destillierte auf ein kleines Volumen ab, wobei Kristalle ausfielen, die nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 175,5° zeigten und wieder die Reaktionen der Styphninsäure ergaben.

Da beim ersten Versuch der in Wasser unlösliche Niederschlag nicht kristallinisch zu erhalten war, unterwarf man denselben dieses Mal einer erneuten Einwirkung von Salpetersäure. Nach dem Eingießen in Wasser schieden sich nur noch wenige Flocken ab. Man ätherte die Lösung aus, trocknete den Aether und destillierte ihn ab. Dabei erhielt man Kristalle, welchen harzige Verunreinigungen anhingen, die auch nicht durch Umkristallisieren zu entfernen waren. Man löste sie daher in Alkohol und versetzte sie mit Pyridin, wobei sich reichlich nadelförmige Kristalle abschieden. Diese wurden abgenutscht und aus heißem Alkohol

umkristallisiert. Nach dem Trocknen schmolzen sie bei 178° unter Verpuffung. Um das Nitrierungsprodukt nun rein zu erhalten, zersetzte man die Pyridinverbindung in wässeriger Lösung mit Schwefelsäure, ätherte aus, trocknete den Aether und destillierte ihn ab. Es hinterblieben hexagonale Kristalle vom Schmelzpunkt 175°, die ebenfalls die obigen Reaktionen der Styphninsäure gaben.

Dieser Versuch zeigt, daß der in Wasser unlösliche Niederschlag ein nicht vollständig nitriertes Produkt war, aus welchem durch erneute Einwirkung von Salpetersäure wieder Styphninsäure entsteht. Die Ausbeuten an solcher waren in allen oben erwähnten Versuchen verhältnismäßig gering.

Zur sicheren Identifizierung der Styphninsäure führte man noch einen Mischschmelzpunkt mit reiner Styphninsäure aus, wobei sich keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Ebenso versetzte man reine Styphninsäure mit Pyridin und nahm den Schmelzpunkt des ausgefällten, getrockneten Styphnates, das bei 178° verpuffte. Ein Mischschmelzpunkt mit dem ursprünglich erhaltenen Pyridinstyphnat zeigte ebenfalls keine Schmelzpunktdepression, so daß sich mit Sicherheit Styphninsäure als das Endprodukt der Nitrierung ergab.

4. Zinkstaubdestillation mit Acetylammoresinol.

Um weitere Einblicke in die Konstitution des Ammoresinols zu gewinnen, unterwarf man dasselbe der Zinkstaubdestillation: 1 g Acetylammoresinol wurde mit 10 g Zinkstaub gut vermischt. In eine 60 cm lange Verbrennungsröhre, die an einem Ende ausgezogen war, brachte man einen lockeren Asbestpfropfen als Abschluß gegen den verjüngten Teil, fügte darauf eine 5cm lange Zinkstaubschicht bei, dann die Acetylammoresinol-Zinkstaubmischung und anschließend daran eine 30 cm lange Schicht von Bimssteinstücken, die mit Zinkstaub bedeckt waren. Die Röhre verbrachte man in einen schräg gestellten Verbrennungsofen, sodaß der verjüngte Teil der Röhre erhöht lag, verband diesen Teil mit der Wasserstoffzuleitung, während der andere Teil der Röhre durch einen Pfropfen mit einem in Wasser einmündenden, gebogenen Glasrohr seinen Abschluß fand. Man reduzierte nun während 2½ Stunden im Wasserstoffstrom bis zur Rotglut des Zinkstaubes.

Nach beendeter Reaktion war die Röhre mit einer braunen, unangenehm riechenden, halbfesten Masse beschlagen. Der Inhalt der Röhre wurde in einen Kolben gegeben, die Röhre mit Aether ausgespült und das Zinkstaubgemenge mit Aether ausgezogen. Die Aetherlösung wurde dadurch braun gefärbt und zeigte eine bläuliche Fluoreszenz. Nachdem der Aether abdestilliert war, erhielt man einen dunkelbraunen, halbfesten Rückstand, der 0,3 g wog.

Da der Röhreninhalt teilweise geschmolzenes Zink aufwies, so war eine Temperatur von mindestens 420° erreicht worden.

Bei einer *zweiten* Verbrennung suchte man durch geringeres Erhitzen eine bessere Ausbeute zu erlangen. Man verfuhr in derselben Weise wie oben, nur erhitzte man bedeutend weniger stark und nur 2 Stunden lang. Doch das Resultat war das nämliche, wie beim ersten Versuch.

Bei einem *dritten* Versuch wurde nun 1,5 g Acetylammoresinol in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit 10 g Zinkstaub versetzt und unter ständigem Rühren auf dem Wasserbad vertrieb man den Aether. Die Röhre wurde dann analog wie oben gefüllt und die Reduktion während 2 Stunden durchgeführt. Dabei sammelten sich nun die Reduktionsprodukte in dem tiefer liegenden, kalten Teil der Röhre als eine hellgelbe Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Nachdem

diese Flüssigkeit für sich abgegossen worden war, ätherte man noch die Röhre samt Inhalt aus. Der Rückstand dieser ätherischen Lösung war sehr gering und bestand aus einer braunschwarzen, halbfesten Masse.

Die für sich abgegossene, hellgelbe Flüssigkeit war schon nach kurzer Zeit in einem gut verschlossenen Gefäße dunkelbraun gefärbt.

Analog dieser dritten Reduktion führte man noch 6 weitere durch. Man erhielt im ganzen 3,5 g Reduktionsprodukte aus 10,5 g Acetylammoresinol. Durch fraktionierte Destillation versuchte man, eine Trennung durchzuführen und erhielt dabei eine

I. von 215—240° und eine
II. von 240—260°

übergehende Fraktion. Da das Fraktionieren mit großen Verlusten verbunden war, reichten beide Fraktionen nur noch aus zur Durchführung einer Elementaranalyse und einer Mikro-Siedepunkts-Bestimmung nach dem deutschen Arzneibuch V.

Fraktion I. Sdp. 215—225°,
Fraktion II. Sdp. 245—250°.

Elementaranalyse:

Fraktion I:

I. 4,842 mg Substanz gaben 15,365 mg CO_2 und 5,04 mg H_2O
II. 5,079 mg Substanz gaben 16,150 mg CO_2 und 5,28 mg H_2O
für $C_{15}H_{24}$ ber. C 88,23%, H. 11,76%
für $C_{16}H_{24}$ ber. C 88,88%, H. 11,12%
I. gef. C 86,61%, H. 11,65%
II. gef. C 86,75%, H. 11,64%

Fraktion II:

I. 5,140 mg Substanz gaben 16,250 mg CO_2 und 5,11 mg H_2O
II. 5,171 mg Substanz gaben 16,320 mg CO_2 und 5,16 mg H_2O
für $C_{15}H_{24}$ ber. C 88,23%, H. 11,76%
für $C_{16}H_{24}$ ber. C 88,88%, H. 11,12%
I. gef. C 86,25%, H. 11,13%
II. gef. C 86,09%, H. 11,17%

Da beide Fraktionen trotz sorgfältiger Behandlung sehr leicht Sauerstoff aufnehmen und sich dabei dunkel färben, ist es erklärlich, daß die Kohlenstoffwerte etwas niedriger ausgefallen sind. Unter Berücksichtigung dieser Verunreinigung stimmen die erhaltenen Werte recht gut für einen *Terpen-* oder *Sesquiterpen*-Kohlenwasserstoff. Letzterer ist unter Berücksichtigung der Formel des Ausgangsmaterials wahrscheinlicher.

5. Kalischmelze des Acetylammoresinols.

Zu einer Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in 10 g Wasser, bei 120° auf dem Oelbad, gab man 5 g Acetylammoresinol hinzu. Man erhitzte auf 230° und rührte während einer Stunde das bräunliche Gemisch fortwährend um. Nach dem Erkalten löste man es in Wasser und neutralisierte die braune, wässerige Lösung mit Schwefelsäure. Unter starker Erwärmung und Kohlendioxydentwicklung schied sich ein weiß-brauner Niederschlag aus. Zugleich nahm man einen

starken Essigsäuregeruch wahr. Man ätherte die Lösung aus und zog sie zur Abtrennung der entstandenen Säuren mit 5%iger Natriumkarbonatlösung aus. Die ätherische Lösung wurde getrocknet; von Aether befreit, hinterließ sie einen dickflüssigen, honigähnlichen Rückstand. Derselbe war vollständig löslich in Laugen und es gelang nicht, aus ihm einen einheitlichen Körper zu isolieren. Die Natriumkarbonatlösung wurde nun angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Aethers destillierte man ihn ab und erhielt 0,5 g einer bräunlichen, festen Masse, die von Kristallen durchsetzt war. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Kohle gelang es, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 202—204° zu erhalten. Bei langsamem Schmelzen zerfallen die Kristalle in Kohlendioxyd und Resorcin, das durch Schmelzen mit Phthalsäureanhydrid und Eingießen in verdünnte Natronlauge eine schöne Fluorescein-Reaktion ergab. Ihre wässerige Lösung färbte sich mit Eisenchloridlösung dunkelrot und wurde durch Bleiacetat nicht gefällt.

Nach Schmelzpunkt und Reaktion kann die Substanz *β-Resorcylsäure* (1, 2, 4) sein. Eine weitere Identifizierung war mangels Material nicht möglich.

6. Katalytische Hydrierung des Acetylammoresinols[20]).

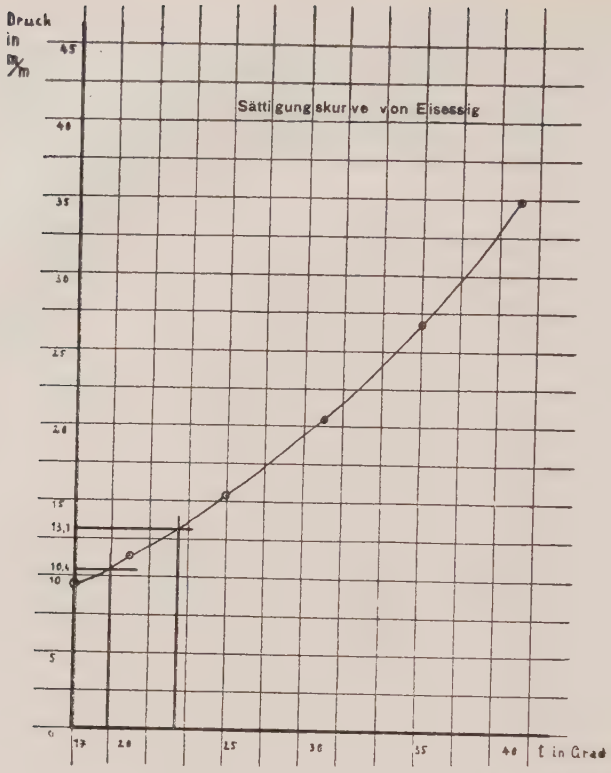
Wie früher gezeigt wurde, erweist sich das Ammoresinol gegenüber Kaliumpermanganat als ungesättigt. Dementsprechend wurde schließlich noch versucht, dasselbe zu hydrieren, und zwar verwendete man, der größeren Beständigkeit wegen, zu diesem Zwecke das Acetylammoresinol. Die Hydrierung wurde in Eisessig bei Gegenwart von Platinschwarz[21]) bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt. Ueber die Resultate der Hydrierung geben die nachfolgenden Tabellen und Kurven Aufschluß:

Versuch No.	Einwage g	Pt.-Kat. in g	Hydrierdauer h	Temperatur	Gesamtdruck in Millimetern	Partialdruck des Eisessigs nach Kurve A (Landolt Börnstein S. 114 e) mm	Partialdruck des Wasserstoffs mm	Abgelesenes H_2-Vol. cm^3	red. H_2-Vol. 760 mm 0° cm^3 *)	Berechnetes H_2-Vol. 2 Mol. cm^3	Berechnetes H_2-Vol. 3 Mol. cm^3
I.	0,400	0,050	5	22,5-23°	745	13,1	732	66,7	59,2	54,4	81,5
II.	0,400	0,050	6	19,0-19,5°	745	10,5	735	67,4	60,9	54,4	81,5
III.	1,600	0,200	8	19,0°	741	10,5	730	274,0	246,0	217,6	326,0

[20]) Der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel danke ich auch an dieser Stelle dafür, daß sie mir ihre Hydrierungsanlage zur Verfügung stellte.

[21]) Nach Willstätter, Bd. 41, 1415, 2200.

*) Die Werte fallen wohl darum etwas zu hoch aus, weil die Löslichkeit des H_2 in Eisessig unberücksichtigt blieb.


Druck in m/m
Sättigungskurve von Eisessig
45
40
35
30
25
20
15
13,1
10,4
10
5
0
17
20
25
30
35
40
t in Grad

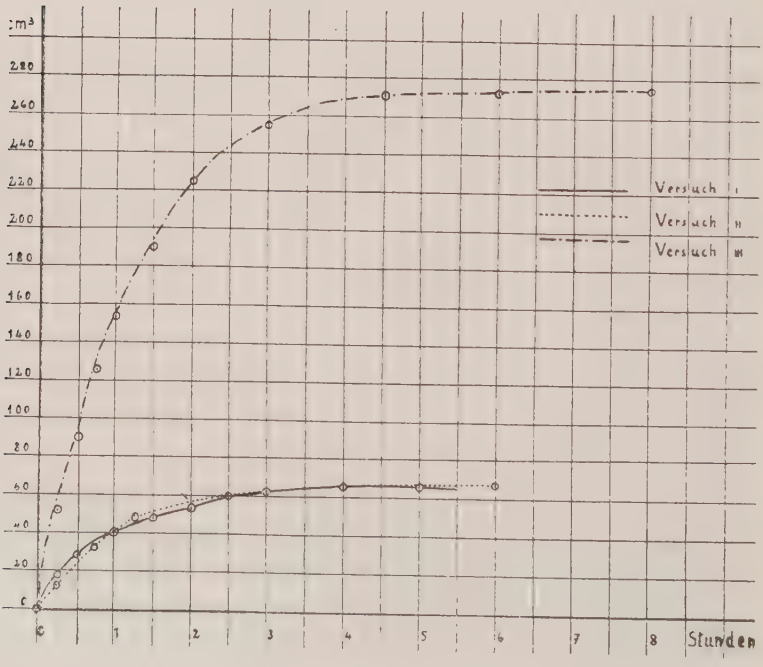

cm³
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
Versuch I
Versuch II
Versuch III
0
1
2
3
4
5
6
7
8
Stunden

Tabelle zu den Kurven.

I. Versuch.				II. Versuch.				III. Versuch.			
Zeit in h		cm^3	t	Zeit in h		cm^3	t	Zeit in h		cm^3	t
11^{30}	0	0,0	22,5					8^{35}	0	0,0	19,0
11^{45}	1/4	18,5	23,0	11^{45}	0	0,0	19,5	8^{50}	1/4	53,4	19,0
12^{00}	1/2	28,3	23,0	12^{00}	1/4	14,5	19,0	9^{05}	1/2	90,3	19,0
12^{30}	1	41,9	23,0	12^{30}	3/4	34,1	19,0	H_2-Nachfüllung			
1^{00}	1 1/2	49,5	23,0	12^{45}	1	—	—				
1^{30}	2	53,5	23,0	1^{15}	1 1/2	48,7	19,0	9^{10}	1/2	90,3	19,0
H_2-Nachfüllung				H_2-Nachfüllung				9^{25}	3/4	126,8	19,5
								9^{40}	1	154,4	19,0
1^{40}	2	53,5	23,0	1^{30}	1 1/2	48,7	19,8	10^{10}	1 1/2	189,9	19,5
2^{40}	3	62,5	23,0	2^{30}	2 1/2	60,8	19,0	H_2-Nachfüllung			
3^{40}	4	65,8	23,0	4^{00}	4	65,4	19,5				
4^{40}	5	66,7	22,5	6^{00}	6	67,4	19,0	10^{15}	1 1/2	189,9	19,0
								10^{45}	2	225,5	19,0
								11^{45}	3	255,4	19,0
								1^{15}	4 1/2	270,3	19,5
								2^{45}	6	272,7	19,0
								4^{45}	8	274,0	19,0

Tetrahydroacetylammoresinol.

Aus vorstehenden Tabellen geht hervor, daß das Acetylammoresinol in eine Tetrahydroverbindung übergegangen ist. Zwecks Isolierung derselben wurde vom Platinschwarz abfiltriert und der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand nahm man mit wenig Eisessig auf und versetzte mit einem Tropfen Wasser, worauf das Tetrahydroacetylammoresinol als wachsartige, weiße Masse auskristallisierte, deren Schmelzpunkt nach nochmaligem Behandeln in gleicher Weise bei 62—63° konstant blieb.

B. Resen.

Tschirch und Luz bezeichnen den nach dem Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit Natronlauge im Aether zurückbleibende Anteil des Harzes als «indifferentes Harz». In Analogie mit anderen Harzen wird man dafür vorteilhafter den von Tschirch geprägten Ausdruck *Resen* verwenden und dementsprechend diesen Teil als *Ammoresen* bezeichnen. Die nach dem Ausschütteln mit Natronlauge zurückbleibende Aetherlösung enthält allerdings nicht nur dieses Resen, sondern auch geringe Mengen von ätherischen Oelen, welche Tschirch und Luz durch Wasserdampfdestillation abgetrieben haben. Es ist klar, daß der Begriff des Ammoresens vorläufig ein Notbehelf ist, indem man ja nicht weiß, ob dieser Harzanteil einheitlich ist, oder ein Gemisch darstellt. Um diesen letzteren Fragen näherzutreten, wurde versucht, auch dieses Ammoresen aufzuarbeiten. Dabei ging man von der Ueberlegung aus, daß ein Abtreiben des ätherischen Oeles mit Wasserdampf infolge des andauernden Erhitzens auf das Resen bereits nachteilig einwirken könnte und versuchte mit Hilfe von schonenderen Methoden zum Ziel zu gelangen.

Es ist bereits bei der Besprechung der Isolierung des Ammoresinols darauf aufmerksam gemacht worden, daß bei Verwendung von konzentrierten Harzlösungen und verhältnismäßig konzentrierter Natronlauge auch die ätherische Resenlösung sich ziemlich dunkel färbt, ein Zeichen, daß dieses Resen keineswegs so indifferent ist, wie es den Anschein hat. Es zeigte sich auch darin, daß ein auf diese Weise hergestelltes Resen nach dem Abdampfen des Aethers viel dunkler gefärbt ist, als ein solches, welches durch Ausschütteln aus stark verdünnten Lösungen gewonnen wurde. Während ersteres tief dunkelbraun gefärbt ist, zeigt letzteres die Farbe eines hellen Honigs.

Eigenschaften des Resens.

Es bildete eine klare, gelbbraune, halbfeste Masse, die in alkoholischer Lösung neutral reagierte, sich in Eisessig gegen Kaliumpermanganat als ungesättigt, gegen Brom nur schwach ungesättigt erweist. Es ist unlöslich in Wasser, Alkalien und in den meisten Säuren, in konzentrierter Schwefelsäure schwer löslich, wenig in Petroläther, dagegen leicht löslich in Aether, Essigäther, Chloroform, Benzol, Alkohol, Toluol und Eisessig.

I. Fraktionierte Fällung des Resens mit Petroläther.

Um das Resen auf schonende Weise von seinen dunkel gefärbten Bestandteilen zu befreien und um eine eventuelle Trennung in verschiedene Bestandteile zu ermöglichen, ging man auf folgende Weise vor:

Das von flüssigen Bestandteilen noch nicht befreite Resen wurde in möglichst wenig Aether gelöst und mit viel Petroläther gefällt. Die Petrolätherlösung wurde abfiltriert, das ausgeschiedene Resen wieder in Aether gelöst und mit Petroläther gefällt. So verfuhr man achtmal und erreichte dadurch eine Abtrennung der dunkel gefärbten Bestandteile, die in Petroläther unlöslich waren.

Die vereinigten Petroläther-Auszüge wurden nun der Destillation unterworfen. Nachdem ein Teil des Petroläthers abdestilliert war, schied sich ein hellgelbes Resen aus (weitere Behandlung siehe unten). Sofort wurde die überstehende Petrolätherlösung davon abgegossen und weiter im Vakuum eingeengt. Dabei erhielt man eine nahezu farblose Resenfraktion, die in Aether gelöst wurde, aber daraus nicht mehr durch Petroläther fällbar war. Durch langsames Eindunstenlassen erhoffte man, ein kristallines Produkt zu gewinnen, doch man erhielt nur eine fast farblose, klare, halbfeste Masse, die aus anderen Lösungsmitteln nicht kristallisierte.

Das oben erwähnte, abgeschiedene, hellgelbe Resen wurde erneut in wenig Aether gelöst und mit viel Petroläther gefällt, wobei nur noch eine geringe Ausfällung stattfand. Die Petrolätherlösung wurde am Vakuum eingeengt, wobei sich durch die Temperaturerniedrigung eine weiße, feste Substanz ausschied, die aber unter der Einwirkung von Zimmertemperatur sofort in ein farbloses Harz zusammenschmolz.

Diese Fällungen mit Petroläther ergeben folgendes Bild des Verhaltens des Resens gegenüber diesem Fällungsmittel. Am schwersten löslich in Petroläther sind die dunkel gefärbten Anteile des Resens. In Lösung bleibt das ätherische Oel, währenddem eine annähernd farblose Mittelfraktion, die die Hauptmenge darstellt, gewonnen werden kann. Diese kann in keiner Weise kristallinisch erhalten werden. Es scheint sich dabei um eine oder mehrere farblose Verbindungen zu handeln, die bei niedrigerer Temperatur fest und undurchsichtig, aber nicht kristallinisch werden. Bei Zimmertemperatur läuft die Faktion zu einer durchsichtigen, kaum gefärbten, harzartigen Masse zusammen.

Da es nicht gelang, diese Fraktion kristallinisch zu erhalten, wurde versucht, dieselbe auf andere Weise in ein besser definiertes Produkt überzuführen.

II. Bromanlagerung.

Da sich eine Probe dieses farblosen Resens gegen Brom ungesättigt erwies, so wurde daselbe einer Bromanlagerung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde es in Eisessig gelöst und so lange mit einer Bromeisessiglösung versetzt, bis diese nicht mehr verfärbt wurde. Man goß das Ganze in Wasser, wobei sich das Brom-Additionsprodukt als weiße, flockige Masse ausschied. Man filtrierte diese ab, wusch sie und trocknete sie. Alle Versuche, dieses Bromanlagerungsprodukt kristallin zu erhalten, mißlangen.

Ein Zeichen, wie sehr ein gutes Ausgangsmaterial Bedingung ist, zeigt ein Bromierungsversuch mit einer analogen Resenfraktion aus einem dunkler gefärbten Harz. Dabei färbte sich nicht nur die bromierte Eisessiglösung dunkel braunschwarz, sondern es war auch das beim Eingießen derselben in Wasser ausfallende Additionsprodukt nicht farblos und flockig, sondern dunkelbraun und schmierig.

III. Veresterungsversuche mit dem Resen.

a) Mit Essigsäureanhydrid:

1,5 g helles Resen wurde mit 15 g Essigsäureanhydrid und 1,5 g entwässertem Natriumacetat während 2 Stunden am Rückflußkühler über freiem Feuer erhitzt. In Wasser gegossen schied sich eine halbfeste, gelbliche Masse aus. Die Lösung wurde mit Natriumkarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Aethers destillierte man ihn ab und erhielt einen dunkelbraunen, dickflüssigen Rückstand, der nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

b) Mit Benzoylchlorid:

1 g Resen wurde in 10 g Pyridin unter Eiskühlung gelöst. Dazu gab man tropfenweise aus einem Scheidetrichter 20 g einer 10%igen Benzoylchlorid-Chloroformlösung. Dabei entstand eine weiße Ausscheidung, die aber bei weiterem Stehen während 2 Stunden nicht zunahm. Danach erwärmte man noch ein halbe Stunde am Rückflußkühler, goß das Ganze in verdünnte Schwefelsäure zur Entfernung des Pyridins, wusch tüchtig aus und schüttelte in Aether. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein brauner, halbfester Rückstand, der teilweise kristallin erschien. Da man in diesen Kristallen Benzoesäure vermutete, löste man das Ganze wiederum in Aether und schüttelte mit 5%iger Natriumkarbonatlösung aus. Nach dem Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Aethers erhielt man einen dickflüssigen, braunen Rückstand, der keinerlei Kristalle mehr aufwies und der ebenfalls nicht aus anderen Lösungsmitteln kristallin zu erhalten war.

c) Mit Phthalsäureanhydrid:

1 g helles Resen, 1 g Phthalsäureanhydrid und 1 g Benzol wurden 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, mit 5%iger Natriumkarbonatlösung geschüttelt, mit viel Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Aethers hinterblieb ein harziger Rückstand vom Aussehen des ursprünglichen Resens.

d) Mit 3,5 Dinitrobenzoylchlorid nach Reichstein[22]):

1 g Resen wurde in 10 g einer 10%igen Dinitrobenzoylchlorid-Benzollösung gelöst. Auf Zusatz von 5 g wasserfreiem Pyridin gab es eine weiße, feste Ausscheidung, die sich beim Erwärmen am Rückflußkühler wieder löste. Nach halbstündigem Erhitzen verdünnte man die erkaltete Lösung mit Aether und goß das Ganze in einen Scheidetrichter. Nach tüchtigem Waschen mit 5%iger Salzsäure, darauf mit 5%iger Natronlauge und schließlich mit Wasser trocknete man die ätherische Lösung und destillierte den Aether ab. Es hinterblieb ein harziger Rückstand, bei dem auch der Versuch, daraus die α-Naphthylamin-Verbindung herzustellen, mißlang.

IV. Oxydation des Resens mit Chromsäure.

5 g Resen wurden in 25 g Eisessig unter Erhitzen am Rückflußkühler gelöst und solange Chromsäure hinzugegeben, bis eine bestehen bleibende Gelbfärbung einen Ueberschuß an Chromsäure anzeigte. Das Ganze wurde in viel Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Waschen des Aethers wurde dieser getrocknet und abdestilliert. Er hinterließ einen resenartigen Rückstand, der sich auf keine Weise kristallin erhalten ließ. Ebenso erhielt man bei der Oxydation mit *Wasserstoffsuperoxyd* in Eisessig ausschließlich harzige Reaktionsprodukte.

V. Einwirkung von Semicarbacid auf Resen.

Nachdem die Versuche durch Petrolätherfällung aus dem Resen ein einheitliches Produkt zu isolieren, fehlgeschlagen hatten, wurde untersucht, ob im Resen nicht eine Verbindung mit einer Carbonylgruppe vorhanden sei. Zu diesem Zwecke studierte man die Einwirkung von Semicarbacid auf das Rohresen:

1,5 g Resen wurde in 15 g Alkohol gelöst. Dazu gab man eine Lösung von 1,5 g Semicarbacidchlorhydrat in 4,5 g essigsaurem Wasser. Beim Schütteln dieses

[22]) Helv. Chim. Act., Vol. 9, 1926.

Gemisches schied sich zuerst ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus, bestehend aus Semicarbacid, der sich aber beim Erwärmen auf dem Wasserbad sogleich löste. Nach mehrtägigem Stehen unter zeitweiligem Umschütteln schieden sich einige nadelförmige Kristalle aus. Die äußerst geringe Ausbeute veranlaßte, den Versuch mit größeren Mengen auszuführen.

Zu diesem Zwecke löste man 40 g Resen in 70 g Alkohol, goß dazu eine Lösung von 10 g Semicarbacidchlorhydrat in 30 g Wasser und 10 g Kaliumacetat in 5 g Wasser. Schließlich fügte man noch 30 g Alkohol hinzu und ließ das Ganze unter öfterem Umschütteln während 10 Tagen stehen. Danach filtrierte man die ausgeschiedenen Kristalle ab, wusch sie mit Aether aus zur Entfernung des noch anhaftenden Resens und schließlich mit Wasser, um überschüssiges Semicarbacid zu entfernen. Bis zur Konstanz des Schmelzpunktes kristallisierte man sie aus heißem Wasser um und erhielt endlich 0,25 g Substanz vom Schmelzpunkt 257—258°.

Diese äußerst geringe Ausbeute eines Carbazons legte den Gedanken nahe, daß dasselbe als ein Anteil des ätherischen Oels entstanden sei. Da diese Untersuchungen sich lediglich mit dem Harzanteil des Ammoniacums befaßten, wurde der Frage nicht nähergetreten. Es dürfte das Auffinden dieses Semicarbacons immerhin ein Fingerzeig dafür sein, daß bei künftigen Untersuchungen des ätherischen Oeles des Ammoniacums dasselbe auf Ketone geprüft werden sollte.

VI. Hochvakuumdestillation des Resens.

Da die vorstehenden schonenden Methoden zu keinem Ergebnis führten, versuchte man mittels Hochvakuumdestillation eine Trennung in verschiedene Bestandteile des Resens zu erzielen. Man verwendete dazu 50 g Resen. Bei einer Innentemperatur von 60—75°, bei einem Druck von 1 mm/Hg destillierten geringe Mengen (1,5 g) flüssiger Bestandteile über. Da sich bei weiterem Erhitzen starke Zersetzungsdämpfe zeigten, brach man die Destillation ab. Nach dem Erkalten erwies sich das im Fraktionskolben zurückgebliebene Resen als eine spröde Masse, die in der Durchsicht rubinrot erschien und in der Aufsicht gelbgrün fluoreszierte. Das spröde Resen wurde in Aether gelöst, in dem es nur noch teilweise löslich war.

Dieser amorphe, *ätherunlösliche* Teil wurde abfiltriert, in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub zwei Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt, das Ganze wurde in Wasser gegossen, in dem es sich als eine feste, gelblichweiße Masse abschied. Die nutschte man ab und trocknete sie im Schwefelsäurevakuum. Alle Versuche, dieses Produkt kristallin zu erhalten, mißlangen.

Der *ätherlösliche* Teil wurde vom Aether befreit, in Eisessig gelöst und analog dem ätherunlöslichen Teil mit Zinkstaub behandelt. Nach dem Abnutschen der wässerigen Lösung erhielt man als Rückstand eine feste, gelbliche Masse, die sich nicht mehr klebrig anfühlte. Man versuchte sie umsonst in den verschiedenen Lösungsmitteln zur Kristallisation zu bringen.

Schlußbetrachtungen.

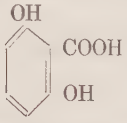
Wie schon einleitend bemerkt wurde, bestand die Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen zunächst darin, nachzuprüfen, ob das von *Casparis* aufgefundene Resinol des Ammoniacums, das *Ammoresinol* der einzige saure Anteil des Harzes ist. Dieser Autor hatte dasselbe erhalten über das Acetylderivat, indem er einer ätherischen Harzlösung mit Natronlauge die sauren Anteile entzog, aus dieser alkalischen Lösung dieselben mit Säure wieder fällte, in Aether überschüttelte und diese Fraktion acetylierte. Neben dem kristallisierten Acetylammoresinol erhielt er reichlich braune, amorphe, harzige Anteile, so daß die Annahme nahe lag, es könnten noch andere Verbindungen saurer Natur im Harze vorliegen. Anderseits hat Casparis in seiner vorläufigen Mitteilung bereits darauf hingewiesen, daß das Ammoresinol ein sehr leicht verharzender Körper ist. Dementsprechend lag auch die Möglichkeit offen, daß der gesamte mit Lauge dem Harz entziehbare Anteil ausschließlich aus Ammoresinol besteht und daß derselbe erst bei der Aufarbeitung teilweise in nicht kristallisierende Oxydations- oder Polymerisationsprodukte übergeht. Sollte dies letztere der Fall sein, so konnte eine Lösung dieser Frage dann erhofft werden, wenn es gelang, bei der Isolierung des Acteylammoresinols so schonende Methoden anzuwenden, daß eine Veränderung des urspünglichen Körpers nicht stattfand, vorausgesetzt natürlich, daß eine Droge als Ausgangsmaterial verwendet wurde, die auf dem Bruch rein weiß war, in welcher also nicht ein Teil des Ammoresinols von vornherein schon «verharzt» war.

Es hat sich gezeigt, daß in der Tat *der gesamte saure*, d. h. mit Lauge ausschüttelbare *Harzanteil des Ammoniacums aus Ammoresinol besteht.* Je verdünnter die Harzlösung, aus welcher man ausschüttelt, und je verdünnter die Lauge, welche man für die Ausschüttelung verwendet, um so größer ist die Ausbeute an Acetylammoresinol. Bei genügend starken Verdünnungen läßt sich praktisch der gesamte saure Anteil in dieses überführen. Daß auch das Ausgangsmaterial eine ausschlaggebende Rolle spielt, konnte ebenfalls bestätigt werden. Verwendet man eine ältere, stark verharzte Droge, d. h. eine solche mit reichlich gefärbten Anteilen, so ist nicht nur die Ausbeute an Acetylammoresinol eine entsprechend geringere, sondern dasselbe läßt sich auch viel schwerer von beigemengten amorphen Bestandteilen befreien. Man muß sich, wenn man an die Untersuchung einer derartigen Harzdroge herantritt, unbedingt klar darüber sein, daß das Harz beim Austritt aus der Pflanze farblos ist, daß also die primären Harzbestandteile farblose Substanzen sein müssen, die durch Einfluß von Licht und Luft mit der Zeit in dunkelgefärbte Produkte übergehen. Die Primärbestandteile dürften wohl, sofern sie feste Körper sind, stets kristallisierbar sein, die Umwandlungsprodukte dagegen amorph und außerdem das Kristallisieren der ersteren verhindernd. Je weniger von letzteren demnach in einer Droge vorliegen, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit, erstere rein zu erhalten.

Für die Darstellung des Ammoresinols aus dem Acetylammoresinol konnte eine Methode der gelinden Verseifung mit alkoholischem Kali gefunden werden, die es erlaubt, dasselbe in einer Ausbeute von annähernd 100% zu erhalten.

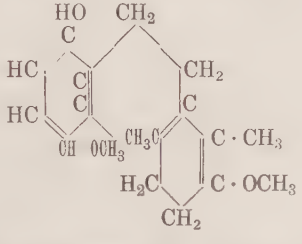
In Uebereinstimmung mit Casparis wurde für das Ammoresinol der Schmelzpunkt 110° und die Formel $C_{18}H_{24}O_3$ gefunden. Ein Sauerstoffatom ist darin als phenolisches Hydroxyl vorhanden, denn es bildet ein Monoacetyl- und ein Monobenzoylderivat, die nicht mehr in Laugen löslich sind. Interessant ist, daß das Ammoresinol, obschon keine Säure, auch in wässeriger Soda löslich ist. Die beiden übrigen Sauerstoffe liegen als Methoxylsauerstoffe vor. Die Formel des Ammoresinols läßt sich demnach vorläufig auflösen in $C_{16}H_{17}(OH)\ (OCH_3)_2$.

Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig erhält man γ-Resorcylsäure



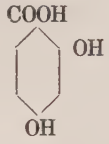
Es muß demnach im Ammoresinol ein aromatischer Kern vorliegen. Zwei Sauerstoffe des Ammoresinols müssen in diesem Kern in Metastellung vorliegen. Da dasselbe nur eine phenolische Hydroxylgruppe enthält, dürfte die in der γ-Resorcylsäure vorliegende zweite OH-Gruppe einer Methoxylgruppe entstammen, die bei der Oxydation verseift worden ist. Möglicherweise ist dies bei beiden der Fall, da ja das Ammoresinol zwei Methoxylgruppen besitzt. Die Carboxylgruppe der γ-Resorcylsäure zeigt die Stelle an, an welcher eine Seitenkette sitzen muß.

Weitere Schlüsse lassen sich ziehen aus dem Verhalten des Ammoresinols gegenüber *Brom* einerseits und demjenigen bei der *katalytischen Hydrierung* anderseits. Gegen Brom erweist sich der Körper als gesättigt, bei der katalytischen Hydrierung dagegen werden vier Wasserstoffatome angelagert. Die damit dargelegten beiden Doppelbindungen können nicht aliphatisch sein, da solche sich zweifellos durch Bromanlagerung anzeigen würden, sondern sie müssen einem partiell hydrierten Kern angehören. Dasselbe geht auch aus dem Verhältnis des Kohlenstoffs zum Wasserstoff im Ammoresinol hervor, welches eine rein aliphatische Seitenkette ausschließt. Wenn man weiter berücksichtigt, daß, wie schon Casparis festgestellt hat, das Ammoresinol optisch inaktiv ist, so könnte nach dem Erörterten etwa eine Formel von folgendem Typus in Frage kommen:



Hierbei sind im Kern II die Stellungen der Methoxyl- und der Methylgruppen, sowie die Lage der Doppelbindungen willkürlich angenommen. Eine solche Formel kann natürlich vorläufig nur als Arbeitshypothese angesehen werden. Sie erklärt das Entstehen von γ-Resorcylsäure bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und von Styphninsäure bei der Behandlung mit Salpetersäure. Weiterhin wäre die Bildung eines Kohlenwasserstoffes etwa von der Formel $C_{16}H_{24}$ unter Abspaltung von zwei Methoxylgruppen bei der Zinkstaubdestillation denkbar.

Nicht mit einer solchen Formel vereinbar ist vorläufig die bei der *Kalischmelze* wahrscheinlich gemachte *β-Resorcylsäure.*



Da indessen bisher lediglich aus dem Schmelzpunkt und der Fluoreszenzreaktion beim Zusammenschmelzen mit Phthalsäureanhydrid auf diese geschlossen werden konnte, darf deren Nachweis noch nicht als sicher erbracht betrachtet werden.

Weitere Aufklärung über die Konstitution des Ammoresinols darf zweifellos aus Abbauversuchen mit dem Tetrahydroammoresinol erhofft werden, worüber Untersuchungen im Gange sind. Das Ammoresinol ist ohne Zweifel ein sehr interessanter Harzbestandteil. Auf der einen Seite treten in ihm Eigenschaften einer hydroaromatischen Verbindung ausgesprochen in Erscheinung. Es besitzt einen teilweise hydrierten Kern und zeigt die den Polyterpenen eigentümliche Neigung zur «Verharzung». Anderseits hat es wieder den Charakter eines aromatischen Körpers, denn es ist ein Phenol und besitzt zwei Methoxylgruppen. Man könnte geradezu eine Uebergangsverbindung zwischen der aromatischen und hydroaromatischen Reihe in ihm vermuten.

Die Bearbeitung des Resens hat wesentlich neue Gesichtspunkte nicht ergeben. Das durch Semicarbacid nachgewiesene Keton dürfte wohl ein Bestandteil des ätherischen Oeles sein. Am meisten Aussicht auf Erfolg dürfte für zukünftige Untersuchungen die Methode der Fällung der ätherischen Resenlösung mit Petroläther sein haben, durch welche sich eine farblose Fraktion gewinnen läßt. Man muß auch hier daran denken, daß die primären Resenbestandteile farblose Körper sein müssen, und daß eine Untersuchung des Resens demnach am erfolgversprechendsten ist, wenn man von einem möglichst reinen Harz ausgeht.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Methode der Darstellung des Acetylammoresinols nach Casparis wird nachgeprüft und verbessert. Es wird gezeigt, daß die Ausbeute stark abhängig ist vom Ausgangsmaterial.
2. Es wird bewiesen, daß der laugenlösliche Harzanteil des Ammoniacums ausschließlich aus Ammoresinol besteht und daß die Ausbeute an solchem sehr wesentlich beeinflußt wird durch die Verdünnung der Lösungen und durch die Temperatur.
3. Es wird eine Darstellungsmethode für Ammoresinol aus Acetylammoresinol gegeben, die eine Ausbeute von annähernd 100% ergibt.
4. Es werden die physikalischen und chemischen Konstanten des Acetylammoresinols und des Ammoresinols geprüft und für letzteres in Uebereinstimmung mit Casparis die Formel $C_{18}H_{24}O_3$ aufgestellt.
5. Das Ammoresinol besitzt ein phenolisches Hydroxyl und zwei Methoxylgruppen.
6. Bei der Oxydation des Ammoresinols mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig entsteht γ-Resorcylsäure.
7. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ammoresinol entsteht Styphninsäure.
8. Die Zinkstaubdestillation des Ammoresinols ergibt flüssige Kohlenwasserstoffe von der möglichen Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$ oder $C_{16}H_{24}$.
9. Bei der katalytischen Hydrierung des Acetylammoresinols mit Platinschwarz entsteht ein Tetrahydroacetylammoresinol vom F. 62—63°. Das Ammoresinol besitzt also zwei Doppelbindungen, die in einem Kern sitzen müssen, da es gegenüber Brom indifferent ist.
10. Die Kalischmelze des Acetylammoresinols ergibt eine Säure, die möglicherweise β-Resorcylsäure ist.
11. Es wird auf Grund der erhaltenen Abbauprodukte eine vorläufige Formel für das Ammoresinol aufgestellt, die als Arbeitshypothese dienen kann.
12. Durch Petroläther fällungen konnte aus dem Resen eine farblose Fraktion gewonnen werden, die jedoch nicht kristallinisch zu erhalten war. Mit Semicarbacid erhielt man in geringen Mengen ein kristallisiertes Semicarbazon vom F. 257—258°. Es wird vermutet, daß es sich um ein Keton des ätherischen Oeles handelt. Weitere Bemühungen, das Resen aufzuarbeiten, waren erfolglos.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung . . . . . Seite 1

Experimenteller Teil:

A. Ammoresinol:

I. Darstellung des Acetylammoresinols . . . . . Seite 4

II. Darstellung des Ammoresinols . . . . . Seite 7

III. Versuche zur Konstitutionsermittlung des Ammoresinols:

1. Funktion des Sauerstoffes . . . . . Seite 9

2. Oxydationsversuche mit Ammoresinol . . . . . Seite 12

3. Einwirkung von Salpetersäure auf Acetylammoresinol Seite 16

4. Zinkstaubdestillation mit Acetylammoresinol. . . . Seite 17

5. Kalischmelze des Acetylammoresinols. . . . . Seite 18

6. Katalytische Hydrierung des Acetylammoresinols . . Seite 19

B. Resen:

I. Fraktionierte Fällung des Resens mit Petroläther . . . Seite 22

II. Bromanlagerung . . . . . Seite 23

III. Veresterungsversuche mit dem Resen. . . . . Seite 23

IV. Oxydation des Resens mit Chromsäure . . . . . Seite 24

V. Einwirkung von Semicarbacid auf Resen . . . . . Seite 24

VI. Hochvakuumdestillation des Resens . . . . . Seite 25

Schlußbetrachtungen . . . . . Seite 26

Zusammenstellung der Resultate. . . . . Seite 29